

500P1440W500 4

日本国特許庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

Jc918 U.S. PRO  
09/718767  
11/22/00

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1999年11月30日

出願番号

Application Number:

平成11年特許願第341373号

出願人

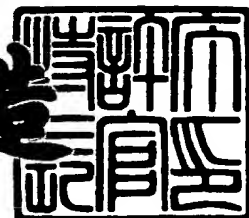
Applicant(s):

ソニー株式会社

2000年 9月22日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3076558

【書類名】 特許願

【整理番号】 9900832201

【提出日】 平成11年11月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 6/18

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社  
内

    【氏名】 島沢 剛信

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社  
内

    【氏名】 原 富太郎

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社  
内

    【氏名】 遠藤 貴弘

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社  
内

    【氏名】 八田 一人

【特許出願人】

    【識別番号】 000002185

    【氏名又は名称】 ソニー株式会社

    【代表者】 出井 伸之

【代理人】

    【識別番号】 100067736

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 小池 晃

【選任した代理人】

【識別番号】 100086335

【弁理士】

【氏名又は名称】 田村 榮一

【選任した代理人】

【識別番号】 100096677

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊賀 誠司

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 019530

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9707387

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非水電解質電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ラミネートフィルムからなる外装材に電池素子が収容され、熱溶着により封入されてなる非水電解質電池において、

上記外装材の最外層と上記電池素子との間に、ガス吸着性物質を有していること

を特徴とする非水電解質電池。

【請求項 2】 上記ガス吸着性物質は、多孔質性の金属酸化物、又は多孔質性の炭素材料であること

を特徴とする請求項 1 記載の非水電解質電池。

【請求項 3】 上記多孔質性の金属酸化物は、ゼオライト、アルミナ、モレキュラーシーブ、チタニア、シリカゲル、ジルコニアのいずれかであること

を特徴とする請求項 2 記載の非水電解質電池。

【請求項 4】 上記多孔質性の炭素材料は、活性炭又はカーボンモレキュラーシーブであること

を特徴とする請求項 2 記載の非水電解質電池。

【請求項 5】 上記電池素子の 1 面以上に、上記ガス吸着性物質と樹脂材料とが予め成形されてなるガス吸着性部材が挿入されていること

を特徴とする請求項 1 記載の非水電解質電池。

【請求項 6】 上記ラミネートフィルム中に、上記ガス吸着性物質が内包されていること

を特徴とする請求項 1 記載の非水電解質電池。

【請求項 7】 上記電池素子を構成する電解質が、マトリクス高分子及びリチウム塩を含むゲル電解質又は固体電解質であること

を特徴とする請求項 1 記載の非水電解質電池。

【請求項 8】 上記電池素子を構成する負極は、リチウムをドーブ、脱ドーブし得る材料を含むこと

を特徴とする請求項 1 記載の非水電解質電池。

【請求項 9】 上記リチウムをドーブ、脱ドーブし得る材料が炭素材料であること

を特徴とする請求項 8 記載の非水電解質電池。

【請求項 10】 上記電池素子を構成する正極は、リチウムと遷移金属の複合酸化物を含むこと

を特徴とする請求項 1 記載の非水電解質電池。

【請求項 11】 二次電池であること

を特徴とする請求項 1 記載の非水電解質電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ラミネートフィルムからなる外装材に電池素子を収容してなる非水電解質電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、カメラ一体型 V T R、携帯電話、携帯用コンピューター等のポータブル電子機器が多く登場し、その小型軽量化が図られている。そしてこれらの電子機器のポータブル電源として、電池、特に二次電池、なかでも非水電解質二次電池（いわゆるリチウムイオン電池）について、薄型や折り曲げ可能な電池の研究開発が活発に進められている。

【0003】

このような形状自在な電池の電解質として固体化した電解液の研究は盛んであり、特に可塑剤を含んだ固体電解質であるゲル状の電解質や高分子にリチウム塩を溶かし込んだ高分子固体電解質が注目を浴びている。

【0004】

一方で、こうした電池の薄型軽量というメリットを生かすべく、プラスチックフィルムやプラスチックフィルムと金属を張り合わせたいわゆるラミネートフィルムを用いて封入するタイプの電池が種々検討されている。

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来の金属製の密閉容器を用いた電池では容器の剛性が強く、電池内部の圧力上昇に対して電池容器が容易には変形しなかったのに対し、いわゆるラミネートフィルムでは、その剛性が弱い。

【 0 0 0 6 】

そのため、例えば万が一、制御回路の破損等による誤った充放電がされた場合もしくは異常高温環境下へ放置された場合、その際の異常反応で発生するガス成分で内圧上昇しラミネートフィルムが膨らむ可能性を有しているという問題があった。

【 0 0 0 7 】

本発明は、上述したような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、ガスが発生しても外装材であるラミネートフィルムの膨らみを防止した非水電解質電池を提供することを目的とする。

【 0 0 0 8 】

【課題を解決するための手段】

本発明の非水電解質電池は、ラミネートフィルムからなる外装材に電池素子が収容され、熱溶着により封入されてなる非水電解質電池であって、上記外装材の最外層と上記電池素子との間に、ガス吸着性物質を有していることを特徴とする。

【 0 0 0 9 】

上述したような本発明に係る非水電解質電池は、上記外装材の最外層と上記電池素子との間に、ガス吸着性物質を有しているので、電池が異常状況下に置かれた場合にガスが発生したとしても、上記ガス吸着性物質が発生ガスを吸着するので、外装材の膨らみが抑えられる。

【 0 0 1 0 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を適用した非水電解質電池の構成について、図面を参照しながら説明する。

## 【 0 0 1 1 】

本発明の非水電解質電池は、例えば固体電解質電池、またはゲル電解質電池であり、図 1 及び図 2 に示すように、正極活物質層と負極活物質層との間に固体電解質、またはゲル電解質を配設してなる電池素子 1 をラミネートフィルムよりなる外装材 2 に収容し、周囲を熱溶着することにより封入されてなるものである。

## 【 0 0 1 2 】

上記電池素子 1 には、電池素子 1 を構成する負極と電氣的に接続される負極端子リード 3、及び正極と電氣的に接続される正極端子リード 4 が設けられており、これら負極端子リード 3、正極端子リード 4 は、外装材 2 の外方へと引き出されている。

## 【 0 0 1 3 】

そして、本実施の形態に係る非水電解質電池においては、電池素子 1 とラミネートフィルム（外装材 2）の最外層間に存在する面の少なくとも 1 面以上、ここでは電池素子 1 の巻回端面にそれぞれガス吸着性部材 5，6 が挿入されている。万が一、高温、過充電等の異常環境により電池素子 1 の内部でガスが発生したとしても、ガス吸着性部材 5，6 のガス吸着作用によりガスが吸着されて、外装材 2 の膨らみによる電池の変形が防止される。このガス吸着性部材 5，6 は、ガス吸着性物質と樹脂材料とから構成される。

## 【 0 0 1 4 】

ガス吸着性物質としては、多孔質性の金属化合物又は多孔質性の炭素材料等が用いられる。多孔質性の金属化合物として具体的には、例えばゼオライト、アルミナ、モレキュラーシーブ、チタニア、シリカゲル、ジルコニア等が挙げられる。また、多孔質性の炭素材料として具体的には、活性炭、カーボンモレキュラーシーブ等が挙げられる。

## 【 0 0 1 5 】

また、上述したような多孔質性の金属化合物又は多孔質性の炭素材料以外にも、ガス吸着性物質として、硫酸マグネシウム、ニッケル、白金、パラジウム、Ca、Sr、Ba、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Fe、塩化カルシウム、五酸化磷等を用いることができる。上述したようなガス吸着性

物質は、1種類を単独で用いてもよいし、複数種を混合して用いてもよい。

【0016】

発生しうるガス成分とその量は、ゲル電解質層に使用される電解質塩及び溶媒の種類と量に依存するため、投入すべきガス吸着性物質の種類と量も、どのような材料で電解質を構成し、構成した電解質をどのくらいの量で使用するかに大きく依存する。

【0017】

例えば、まず正極活物質として $\text{LiCoO}_2$ を用い、負極活物質としてグラファイトを用い、グラファイトと高い反応性を示すプロピレンカーボネートを電解質溶媒とし、電解質塩として $\text{LiPF}_6$ を $1.0\text{mol/kg}$ の濃度で溶解して調製した電解質溶液 $1.5\text{g}$ を用いて $500\text{mh}$ 級の電池を作製した。この電池について、 $4.35\text{v}$ に過充電した状態で $100^\circ\text{C}$ 下で $100$ 時間放置して発生したガスの分析をGC-MSにて実施した。その結果、反応したプロピレンカーボネートは投入全量の $10\%$ 程度であり、発生ガスの主成分は、二酸化炭素、プロパン及びプロピレンと気化した未反応のプロピレンカーボネートであった。

【0018】

また、電池を室温まで冷却した後もガスとして存在しているのはプロピレンカーボネート電解質溶液 $1.5\text{g}$ のうち反応した $10\%$ 弱分の二酸化炭素、プロパン及びプロピレンであった。そして、これらのガスは、 $3000\text{m}^2/\text{g}$ 程度の吸着表面積を有した5Aカーボンモレキュラーシーブの $0.07\text{g}$ によってほぼ完全に吸着可能であることが確認された。仮にプロピレンカーボネート電解質溶液が $100\%$ に近く分解したとしても上記5Aカーボンモレキュラーシーブを $0.7\text{g}$ 投入すればよいことがわかる。

【0019】

上述の例では、より反応性の高い材料の組み合わせで電池を構成した場合を挙げたが、実際には、より反応性の低い材料の組み合わせで電池を構成するためにガス吸着性物質の投入量はもっと少なくてもよいと考えられるが、最適なガス吸着性物質の種類と量の選定は、各種電池構成材料の組み合わせに大きく依存する。そのため、用いるガス吸着性物質の種類と量とは、実際の電池系において適宜選



定していくことが望ましい。

#### 【0020】

また、ガス吸着性部材5, 6を構成する樹脂材料としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアミド、ポリフェニレンサルファイド、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテルコポリマー、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、フッ化エチレンポリプロピレンコポリマー、エチレンテトラフルオロエチレンコポリマー、ポリフッ化ビニル、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、およびこれらの混合系樹脂や架橋型樹脂から選ばれる少なくとも一種以上のもので使用できる。

#### 【0021】

また、架橋系の樹脂を用いるのであれば、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、グリセロール（メタ）アクリレート、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、スルホン酸ナトリウムエチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N-イソプロピルアクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸ナトリウム、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルフタル酸、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸、 $\omega$ -カルボキシーポリカプロラク톤モノアクリレート、E<sub>0</sub>変性リン酸（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、アクリロイルモルホリン、p-スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、（メタ）アクリル酸エチルスルホン酸、（ポリ）エチレングリコールジ（メタ）アクリレート（新中村化学社製；商品名NKエステルA-200、A-400、A-600、A-1000、4G、9G、14G、23G、共栄社化学社製；ライトエステル4EG、9EG、14EG、9EG-A、14EG-A等）、（ポリ）エチレングリコールモノ（メタ）アクリレート（新中村化学社製；NKエステルAMP-10G、AMP-20G、AMP-60G、A

MP-90G、共栄社化学社製；ライトエステルMC、130MA、041MA）等、エトキシ化ポリプロピレングリコールジメタクリレート（新中村化学社製；商品名NKエステル1206PE）等を挙げることができる。これらは単独で用いても、複数を混合して用いても良い。硬化手段としては、熱、紫外線、可視光線、電子線、放射線等が挙げられる。

【0022】

紫外線硬化を用いるのであれば、その開始剤としては、例えば、紫外線で活性化するソジウムメチルジチオカーバメイトサルファイド、テトラメチルチウラムモノサルファイド、ジフェニルモノサルファイド、ジベンゾチアゾイルモノサルファイド、ジサルファイドなどのサルファイド類；チオキサントン、エチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、ジエチルチオキサントン、ジイソプロピルチオキサントンなどのチオキサントン誘導体；ヒドラゾン、アゾイソブチロニトリル、ベンゼンジアゾニウムなどのジアゾ化合物；ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾフェノン、ジメチルアミノベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ベンジルアントラキノン、*o*-ブチルアントラキノン、2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-アミノアントラキノン、2-クロロアントラキノン、ベンジルジメチルケタール、メチルフェニルグリオキシレートなどの芳香族カルボニル化合物；1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、2,2-ジメトキシアセトフェノンなどのアセトフェノン誘導体；4-ジメチルアミノ安息香酸メチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸ブチル、4-ジエチルアミノ安息香酸イソプロピルなどのジアルキルアミノ安息香酸エステル類；ベンゾイルパーオキサイド、ジ-*o*-ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、キュメンハイドロパーオキサイドなどの過酸化物；9-フェニルアクリジン、9-*p*-メトキシフェニルアクリジン、9-アセチルアミノアクリジン、ベンズアクリジンなどのアクリジン誘導体；9,10-ジメチルベンズフェナジン、9-メチルベンズフェナジン

、10-メトキシベンズフェナジンなどのフェナジン誘導体；4，4'，4"-トリメトキシ-2，3-ジフェニルキノキサリンなどのキノキサリン誘導体；2，4，5-トリフェニルイミダゾイル二量体；ハロゲン化ケトン；アシルホスフィンオキシド、アシルホスフォナートなどのアシル化リン化合物等が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0023】

また、可視光線よりで活性化する2-ニトロフルオレン、2，4，6-トリス（トリクロロメチル）-1，3，5-トリアジン、3，3'-カルボニルビスクマリン、チオミヒラーケトン等を用いることもできる。

【0024】

これらは、単独で用いても良く、また、2種類以上を混合して用いても良い。

【0025】

配合量は、少なくなると十分な反応性が得られず、架橋点が減少し柔らかくなり易く、多くなると、脆くなったり変色したりし易いので、好ましくは、0.01～20重量部、より好ましくは0.1～5重量部である。

【0026】

活性光線の照射源としては、紫外線を照射する場合には、光源として超高圧水銀灯、高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、低圧殺菌ランプ等が用いられる。紫外線の照射量は、モノマーの種類、光重合開始剤の存在量によっても異なるが、 $10 \text{ mJ} / \text{cm}^2 \sim 10 \text{ J} / \text{cm}^2$ が適当である。この際、酸素阻害を防止するために、不活性ガス雰囲気下又はガラスや透明プラスチックフィルム等によって大気を遮断した状態で紫外線照射を行ってもよい。

【0027】

ガス吸着性部材5，6は、上述したようなガス吸着性物質粉末と樹脂材料とを混合し、硬化させることにより例えば板状に形成される。樹脂材料として熱可塑性の樹脂を選定するのであれば、混練の後、押し出し若しくは射出成形などで所望の形態とすればよい。

【0028】

ガス吸着性物質の量は、樹脂材料に対して0.1重量%以上、95重量%以下

程度とすることが好ましい。ガス吸着性物質の量が樹脂材料に対して 0.1 重量 % よりも少ないとガス吸着作用が十分に得られない。また、ガス吸着性物質の量が樹脂材料に対して 95 重量 % よりも多すぎると、樹脂材料が少なくなり、ガス吸着性部材の成形が困難になる。

#### 【0029】

実際には、上述したように、発生するガスの種類と量とは、各種電池構成材料の組み合わせに大きく依存する。そのため、ガス吸着性物質の量は、実際の電池系において適宜選定していくことが望ましい。

#### 【0030】

また、電池寸法の最短長を電池の厚みと定義したとき、同じ容量の電池であればこの厚みをいかに薄く仕上げるかが重要で、例えば厚さ 3 mm の電池において、100  $\mu$ m 厚くなることは、体積効率が 3 % 悪くなることを意味する。また、厚さ 0.5 mm の電池で 100  $\mu$ m 厚くなることは、体積効率が 20 % 悪くなることを意味する。電池の形状に大きく依存するが、例えば名刺大の電池であれば、厚さ 3 mm 以上であれば、図 1 のように電池素子 1 と外装材 2 であるラミネートフィルムとの間に板状のガス吸着性部材 5, 6 を配すれば、体積エネルギー効率の低減を可能な限り抑えつつ、ガス吸着に十分な量のガス吸着性物質を投入することができる。

#### 【0031】

板状のガス吸着性部材の場合、その厚みは 50  $\mu$ m 以上、1.0 mm 以下が好ましい。ガス吸着性部材の厚みが 1.0 mm よりも厚いと体積エネルギー密度のロスが大きくなる。また、ガス吸着性部材の厚みが 50  $\mu$ m よりも薄いと、ガス吸着性物質を十分な量含有しながらも板状に成形するのが困難となる。より好ましい厚みは、100  $\mu$ m 以上、500  $\mu$ m 以下である。

#### 【0032】

このように、ラミネートフィルムからなる外装材を有する非水電解質電池において、正極及び負極からなる電池素子を内部に有し、その電池素子とラミネートフィルムの最外層の間のいずれかの部位にガス吸着性物質が挿入されていればよい。

## 【 0 0 3 3 】

例えば図 3 に示すように電池素子 1 の全面をこのようなガス吸着性部材 8 で覆ってしまえば容易に目的を達成する事ができる。しかしながら、電池素子 1 の全面を覆ってしまうと、図 4 に示す斜線領域が体積ロスとなり、限られた容積の電池ケースの中に占める電池素子 1 以外のものの割合が高くなり、結果として電池の体積エネルギー効率が低下するので必ずしも得策ではない。

## 【 0 0 3 4 】

そのため、ある限られた場所に本発明のガス吸着性物質内包のガス吸着性部材を配置すればよい。

## 【 0 0 3 5 】

上記ガス吸着性部材を配置するに当たり、図 5 に示すように、予め成形された薄板状のガス吸着性部材 5, 6 を挿入しつつラミネートフィルム内に電池素子 1 を封入しても良いし、硬化性の樹脂を電池素子に塗布後硬化してラミネートフィルム内に封入しても良い。

## 【 0 0 3 6 】

また、ラミネートフィルムのある 1 面に電池を収容する空間が形成されたラミネートフィルムを用いる場合は、その空間に電池素子を収容し、その後、ガス吸着性物質及び硬化性の樹脂を充填して硬化させ、その後ラミネートフィルムを封止する方法でも良い。この場合、図 6 に示すように、電池素子 1 の周囲にガス吸着性部材 7 が形成されることになる。

## 【 0 0 3 7 】

もしくは、ラミネートフィルムを構成する電池近接側のフィルム層の一つに、ガス吸着性物質を内包させてもよい。

## 【 0 0 3 8 】

この場合、例えば図 7 に示すように、外側から順に、ナイロン又はポリエチレンテレフタレート等からなる厚さ  $10\mu\text{m}$  程度の樹脂層 1 1 と、アルミニウムからなる厚さ  $20\mu\text{m}\sim 40\mu\text{m}$  のアルミニウム層 1 2 と、変性キャスト・ポリプロピレン (CPP) 等の樹脂にガス吸着性物質が分散されてなる厚さ  $30\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$  のガス吸着性層 1 3 とを積層してラミネートフィルム 1 0 を構成するこ

とになる。また、ガス吸着性物質を樹脂中に分散させずに、図 8 に示すように、ガス吸着性層 1 3 を、変性キャスト・ポリプロピレン等の樹脂からなる一対の樹脂層 1 3 a でガス吸着性物質 1 3 b を挟み込んだ構成としてもよい。

#### 【0 0 3 9】

ラミネートフィルムの構成層の一つとしてガス吸着性層を設ける場合、その厚みは  $1\ \mu\text{m}$  以上、 $500\ \mu\text{m}$  以下が好ましい。ガス吸着性層の厚みが  $500\ \mu\text{m}$  よりも厚いと体積エネルギー密度のロスが大きくなる。また、ガス吸着性部材の厚みが  $1\ \mu\text{m}$  よりも薄いと、ガス吸着性物質を十分な量含有させるのが困難となる。より好ましい厚みは、 $5\ \mu\text{m}$  以上、 $100\ \mu\text{m}$  以下である。

#### 【0 0 4 0】

一方、上記電池素子 1 であるが、例えば固体電解質電池、またはゲル電解質電池を考えた場合、高分子固体電解質に使用する高分子材料としては、シリコンゲル、アクリルゲル、アクリロニトリルゲル、ポリフォスファゼン変成ポリマー、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、及びこれらの複合ポリマーや架橋ポリマー、変成ポリマーなどもしくはフッ素系ポリマーとして、たとえばポリ（ビニリデンフルオロライド）やポリ（ビニリデンフルオロライド-co-ヘキサフルオロプロピレン）、ポリ（ビニリデンフルオロライド-co-テトラフルオロエチレン）、ポリ（ビニリデンフルオロライド-co-トリフルオロエチレン）などおよびこれらの混合物が各種使用できるが、勿論、これらに限定されるものではない。

#### 【0 0 4 1】

正極活物質層または負極活物質層に積層されている固体電解質、またはゲル電解質は、高分子化合物と電解質塩と溶媒、（ゲル電解質の場合は、さらに可塑剤）からなる溶液を正極活物質層または負極活物質層に含浸させ、溶媒を除去し固体化したものである。正極活物質層または負極活物質層に積層された固体電解質、またはゲル電解質は、その一部が正極活物質層または負極活物質層に含浸されて固体化されている。架橋系の場合は、その後、光または熱で架橋して固体化される。

【0042】

ゲル電解質は、リチウム塩を含む可塑剤と2重量%以上～30重量%以下のマトリクス高分子からなる。このとき、エステル類、エーテル類、炭酸エステル類などを単独または可塑剤の一成分として用いることができる。

【0043】

ゲル電解質を調整するにあたり、このような炭酸エステル類をゲル化するマトリクス高分子としては、ゲル電解質を構成するのに使用されている種々の高分子が利用できるが、酸化還元安定性から、たとえばポリ（ビニリデンフルオロライド）やポリ（ビニリデンフルオロライド-co-ヘキサフルオロプロピレン）などのフッ素系高分子を用いることが望ましい。

【0044】

高分子固体電解質は、リチウム塩とそれを溶解する高分子化合物からなり、高分子化合物としては、ポリ（エチレンオキサイド）や同架橋体などのエーテル系高分子、ポリ（メタクリレート）エステル系、アクリレート系、ポリ（ビニリデンフルオロライド）やポリ（ビニリデンフルオロライド-co-ヘキサフルオロプロピレン）などのフッ素系高分子などを単独、または混合して用いることができるが、酸化還元安定性から、たとえばポリ（ビニリデンフルオロライド）やポリ（ビニリデンフルオロライド-co-ヘキサフルオロプロピレン）などのフッ素系高分子を用いることが望ましい。

【0045】

このようなゲル電解質または高分子固体電解質に含有させるリチウム塩として通常の電池電解液に用いられるリチウム塩を使用することができ、リチウム化合物（塩）としては、例えば以下のものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0046】

たとえば、塩化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、塩素酸リチウム、過塩素酸リチウム、臭素酸リチウム、ヨウ素酸リチウム、硝酸リチウム、テトラフルオロほう酸リチウム、ヘキサフルオロリン酸リチウム、酢酸リチウム、ビス（トリフルオロメタンスルフォニル）イミドリチウム、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3$

$\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiSiF}_6$ 等を挙げることができる。

【0047】

これらリチウム化合物は単独で用いても複数を混合して用いても良いが、これらの中で $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ が酸化安定性の点から望ましい。

【0048】

リチウム塩を溶解する濃度として、ゲル電解質なら、可塑剤中に0.1～3.0モルで実施できるが、好ましくは0.5から2.0モル／リットルで用いることができる。

【0049】

本発明の電池は、上記のような炭酸エステルを含むゲル電解質もしくは固体電解質を使用する以外は、従来のリチウムイオン電池と同様に構成することができる。

【0050】

すなわち、リチウムイオン電池を構成する場合の負極材料としては、リチウムをドーブ、脱ドーブできる材料を使用することができる。このような負極の構成材料、たとえば難黒鉛化炭素系材料や黒鉛系材料の炭素材料を使用することができる。より具体的には、熱分解炭素類、コークス類（ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス）、黒鉛類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体（フェノール樹脂、フラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したもの）、炭素繊維、活性炭等の炭素材料を使用することができる。このほか、リチウムをドーブ、脱ドーブできる材料としては、ポリアセチレン、ポリピロール等の高分子や $\text{SnO}_2$ 等の酸化物を使用することもできる。このような材料から負極を形成するに際しては、公知の結着剤等を添加することができる。

【0051】

正極は、目的とする電池の種類に応じて、金属酸化物、金属硫化物または特定の高分子を正極活物質として用いて構成することができる。たとえばリチウムイオン電池を構成する場合、正極活物質としては、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{NbSe}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 等のリチウムを含有しない金属硫化物あるいは酸化物や、 $\text{LiMO}_2$ （



式中Mは一種以上の遷移金属を表し、 $x$ は電池の充放電状態によって異なり、通常0.05以上1.10以下である。)を主体とするリチウム複合酸化物等を使用することができる。このリチウム複合酸化物を構成する遷移金属Mとしては、Co, Ni, Mn等が好ましい。このようなりチウム複合酸化物の具体例としては $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ (式中、 $0 < y < 1$ である。)、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 等を挙げるができる。これらリチウム複合酸化物は、高電圧を発生でき、エネルギー密度的に優れた正極活物質となる。正極には、これらの正極活物質の複数種をあわせて使用してもよい。また、以上のような正極活物質を使用して正極を形成するに際して、公知の導電剤や結着剤等を添加することができる。

## 【0052】

電極端子(負極端子リード3及び正極端子リード4)は、正負極それぞれの集電体に接合されており、材質としては、正極は高電位で溶解しないものとして、アルミ、チタンもしくはこれらの合金などが望ましい。負極は銅またはニッケルまたはこれらの合金などが使用できる。

## 【0053】

これら電極端子は、体積効率や引き出し易さ等を考慮して電池素子1の巻回端面において電池素子1の1主面と面一となるように折り曲げられているが、上記ガス吸着性部材5, 6やガス吸着性部材7は、短絡防止という観点からも有効に機能し、ショックアブソーバとしても機能する。

## 【0054】

本発明が適用される非水電解質電池は、一次電池であってもよいし、二次電池であってもよいが、最も好ましくは、固体電解質あるいはゲル電解質を用いたリチウムイオン二次電池である。

## 【0055】

## 【実施例】

本発明の効果を確認すべく、以下に示すような電池を作成し、その特性を評価した。

【0056】

〈実施例1〉

サンプル電池の作製

先ず、負極を次のように作製した。

【0057】

粉碎した黒鉛粉末90重量部と、結着剤としてポリ（ビニリデンフルオロライド-co-ヘキサフルオロプロピレン）10重量部とを混合して負極合剤を調製し、さらにこれをN-メチル-2-ピロリドンに分散させスラリー状とした。そして、このスラリーを負極集電体である厚さ10 $\mu$ mの帯状銅箔の片面に均一に塗布し乾燥後、ロールプレス機で圧縮成形し、負極を作製した。

【0058】

一方、正極を次のように作製した。

【0059】

正極活物質（ $\text{LiCoO}_2$ ）を得るために、炭酸リチウムと炭酸コバルトを0.5モル対1モルの比率で混合し、空气中、900℃で5時間焼成した。次に、得られた $\text{LiCoO}_2$ 91重量部、導電剤として黒鉛6重量部、結着剤としてポリ（ビニリデンフルオロライド-co-ヘキサフルオロプロピレン）10重量部とを混合して正極合剤を調製し、さらにこれをN-メチル-2-ピロリドンに分散させスラリー状とした。そして、このスラリーを正極集電体である厚さ20 $\mu$ mの帯状アルミニウム箔の片面に均一に塗布し、乾燥した後、ロールプレス機で圧縮成形し、正極を作製した。

【0060】

正極及び負極の活物質層が形成されていない部分（正極はアルミ箔、負極は銅箔）上に、アルミからなる正極端子リード及びニッケルからなる負極端子リードを溶接した。

【0061】

さらに、ゲル電解質を次のようにして得た。

【0062】

負極、正極上にエチレンカーボネート（EC）42.5重量部、プロピレンカ

ーボネート（PC）42.5重量部、 $\text{LiPF}_6$  15重量部からなる可塑剤30重量部に、重量平均分子量Mwが60万のポリ（ビニリデンフルオロライド-co-ヘキサフルオロプロピレン）10重量部、そして炭酸ジエチル60重量部を混合溶解させた溶液を均一に塗布し、含浸させ、常温で8時間放置し、炭酸ジメチルを気化、除去しゲル電解質を得た。

【0063】

ゲル電解質を塗布した負極、及び正極をゲル電解質側をあわせ、圧着、巻回することで、図9に示すような3.3cm×5.2cm×3.3mmの巻回型ゲル電解質電池素子（容量550mAh）を作製した。

【0064】

商品名NKエステル1206PE（新中村化学社製）30重量部と商品名23G（新中村化学社製）25重量部と、120℃での真空加熱乾燥を24時間行った後に粉碎して平均粒径3 $\mu\text{m}$ としたカーボンモレキュラーシーブを40重量部とを用い、硬化剤としてチバガイギ社製、商品名1173を0.5重量部混合し、真空脱気したものを硬化性樹脂組成物とした。この硬化性樹脂組成物を、高圧水銀灯を用いて1分間かけて20mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射し固化して3.3cm×3.3mm×0.3mmの平板状のガス吸着性部材を作製した。なお、以上のガス吸着性部材の作製は、露点が-45℃のドライルーム内に設置されたアルゴン置換グローブボックス内で行った。

【0065】

ラミネートフィルムからなる封入体に上記電池素子と上記ガス吸着性部材とを挿入し、200℃、10秒の条件でシール機によりシール幅5mmで熱融着し、試験電池とした。

【0066】

〈実施例2〉

上記可塑剤を構成するプロピレンカーボネートの代わりにジエチルカーボネートを用い、平均粒径3 $\mu\text{m}$ のカーボンモレキュラーシーブを40重量部から32重量部としたこと以外は、実施例1と同様にして試験電池を作製した。

【0067】

＜実施例3＞

上記可塑剤を構成するエチレンカーボネートを42.5重量部とプロピレンカーボネート42.5重量部との混合溶媒の代わりに85重量部のプロピレンカーボネートを用い、平均粒径3 $\mu$ mのカーボンモレキュラーシーブの代わりに平均粒径5 $\mu$ mの粉碎シリカゲルを用いたこと以外は、実施例1と同様にして試験電池を作製した。

【0068】

＜実施例4＞

巻回型ゲル電解質電池素子の代わりに、図10に示すような140mm×196mm×0.46mmで1200mAhの平板型ゲル電解質電池素子を作製し、平板状のガス吸着性部材の代わりに、図8に示すような、平均粒径3 $\mu$ mのカーボンモレキュラーシーブを内包するガス吸着性層を構成層として有するラミネートフィルムを用いたこと以外は、実施例1と同様にして試験電池を作製した。

【0069】

＜実施例5＞

上記可塑剤を構成するプロピレンカーボネートの代わりにジエチルカーボネートを用いたこと以外は、実施例4と同様にして試験電池を作製した。

【0070】

＜実施例6＞

上記可塑剤を構成するエチレンカーボネートを42.5重量部とプロピレンカーボネート42.5重量部との混合溶媒の代わりに85重量部のプロピレンカーボネートを用い、平均粒径3 $\mu$ mのカーボンモレキュラーシーブの代わりに平均粒径5 $\mu$ mの粉碎シリカゲルを用いたこと以外は、実施例4と同様にして試験電池を作製した。

【0071】

＜比較例1＞

ガス吸着性物質であるカーボンモレキュラーシーブを用いなかったこと以外は、実施例1と同様にして試験電池を作製した。

【 0 0 7 2 】

〈比較例 2〉

ガス吸着性物質であるカーボンモレキュラーシープを用いなかったこと以外は、実施例 2 と同様にして試験電池を作製した。

【 0 0 7 3 】

〈比較例 3〉

ガス吸着性物質である粉砕シリカゲルを用いなかったこと以外は、実施例 3 と同様にして試験電池を作製した。

【 0 0 7 4 】

〈比較例 4〉

ガス吸着性物質であるカーボンモレキュラーシープを用いなかったこと以外は、実施例 4 と同様にして試験電池を作製した。

【 0 0 7 5 】

〈比較例 5〉

ガス吸着性物質であるカーボンモレキュラーシープを用いなかったこと以外は、実施例 5 と同様にして試験電池を作製した。

【 0 0 7 6 】

〈比較例 6〉

ガス吸着性物質である粉砕シリカゲルを用いなかったこと以外は、実施例 6 と同様にして試験電池を作製した。

【 0 0 7 7 】

以上のようにして作製された実施例 1 ～実施例 6 及び比較例 1 ～比較例 6 の試験電池について、電池反応によって発生したガスの吸着性についての評価実験を行った。

【 0 0 7 8 】

まず、実施例 1 ～実施例 6 及び比較例 1 ～比較例 6 の試験電池を、それぞれ理論容量の 5 時間率 ( $1/5\text{C}$ ) にて初充電した後、理論容量の 2 時間率 ( $1/2\text{C}$ ) にて 4.35V まで過充電した。そして、過充電された状態の試験電池を 100℃ の恒温槽に 100 時間放置した。

【 0 0 7 9 】

1 0 0 時間放置後、試験電池を恒温槽から取り出し、恒温槽から取り出した直後、及び室温まで冷却した後において、ラミネートフィルムの膨れ度合いを目視により観察、評価した。

【 0 0 8 0 】

その結果、ラミネートフィルムが膨張することなく、電池素子とラミネートフィルムとの密着性が保たれ、電池形状が維持されている場合には○として評価した。また、電池形状はほぼ維持されているものの電池素子とラミネートフィルムとの間に隙間ができ、密着性が保たれていない場合には△として評価した。また、ラミネートフィルムが膨張し、電池形状が保たれていない場合には×として評価した。

【 0 0 8 1 】

実施例 1 ～実施例 6 及び比較例 1 ～比較例 6 の試験電池についての、ガス吸着性評価結果を表 1 に示す。

【 0 0 8 2 】

【表 1】

	取り出し直後	常温冷却後
実施例 1	○	○
実施例 2	△	○
実施例 3	○	○
実施例 4	○	○
実施例 5	△	○
実施例 6	○	○
比較例 1	×	×
比較例 2	×	×
比較例 3	×	×
比較例 4	×	×
比較例 5	×	×
比較例 6	×	×

【 0 0 8 3 】

表 1 から明らかなように、ガス吸着性物質を投入した実施例 1 ～実施例 6 の試

験電池では、100℃の恒温槽から取り出した直後にややラミネートフィルムがゆるんだものも見られたが、いずれも室温冷却後にはラミネートフィルムのゆるみもなく、電池素子とラミネートフィルムとの密着性及び電池形状が維持されていることがわかった。

【0084】

一方、ガス吸着性物質を投入しなかった比較例1～比較例6の試験電池では、100℃の恒温槽から取り出した直後においていずれもラミネートフィルムが膨張し、電池形状が保たれていなかった。そして、ラミネートフィルムの膨らみは、室温冷却後においても解消されることはなかった。

【0085】

以上の結果より、電池素子とラミネートフィルムとの間又はラミネートフィルムにガス吸着性物質を投入することで、電池が例えば過充電や高温下などの異常事態におかれた場合においても、発生するガスをガス吸着性物質により吸着して、電池の膨らみによる形状変化を抑えることができることがわかった。

【0086】

【発明の効果】

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明が適用された非水電解質電池の一構成例を示す分解斜視図である。

【図2】

本発明が適用された非水電解質電池の一構成例を示す概略斜視図である。

【図3】

電池素子の全面をガス吸着性部材で覆った状態を示す概略斜視図である。

【図4】

電池素子の全面をガス吸着性部材で覆った場合の体積ロス部を示す3面図である。

【図5】

予め成形したガス吸着性部材を取り付ける様子を示す概略斜視図である。

【図 6】

樹脂の充填により形成されるガス吸着性部材の形成状態を示す概略斜視図である。

【図 7】

ガス吸収性層を有するラミネートフィルムの一構成例を示す断面図である。

【図 8】

ガス吸収性層を有するラミネートフィルムの一構成例を示す断面図である。

【図 9】

実施例において作製した電池素子の寸法を示す概略斜視図である。

【図 1 0】

実施例において作製した電池素子の寸法を示す概略斜視図である。

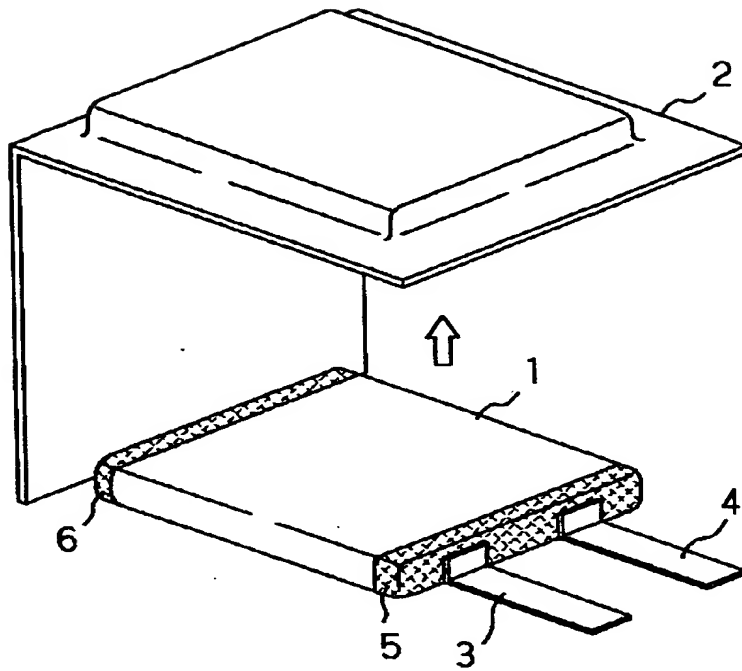
【符号の説明】

1 電池素子、2 外装材、3 負極端子リード、4 正極端子リード、5, 6  
, 7 ガス吸着性部材

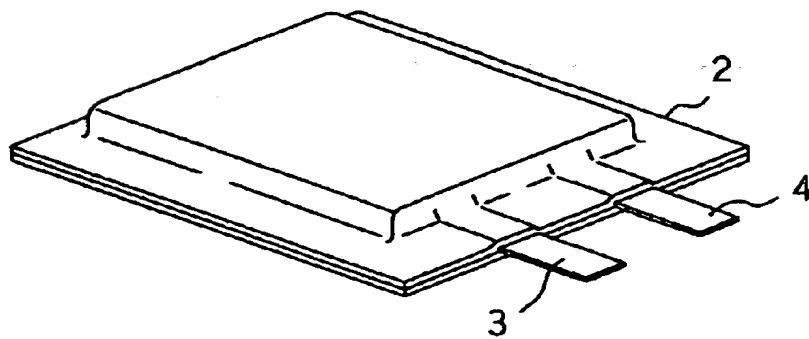


【書類名】 図面

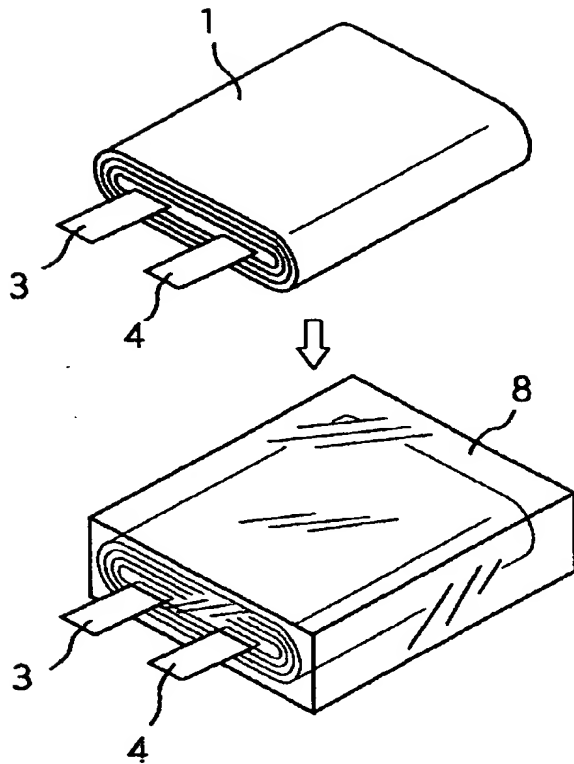
【図 1】



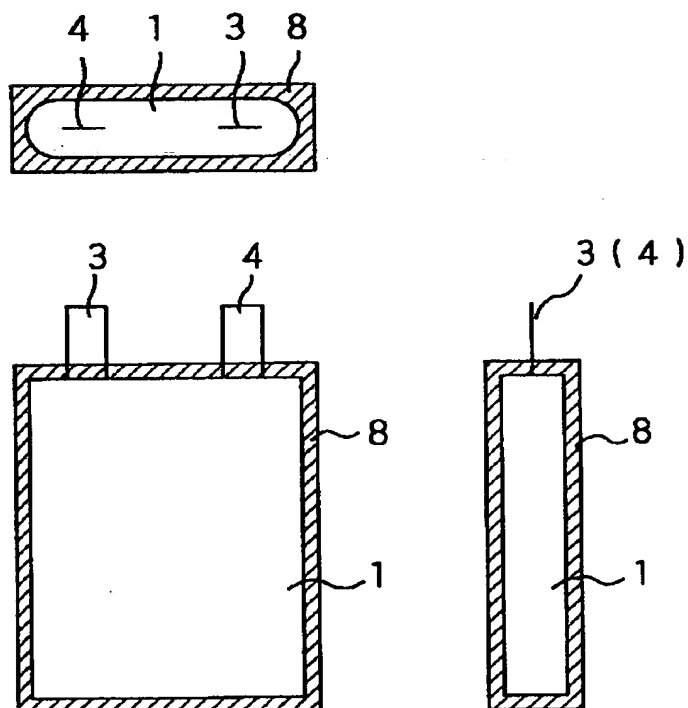
【図 2】



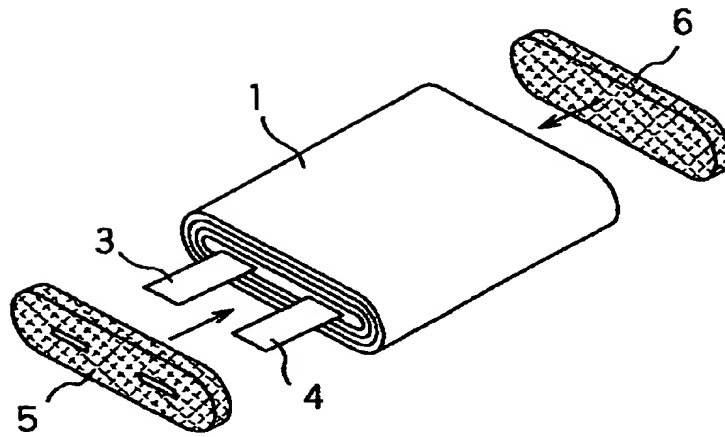
【図 3】



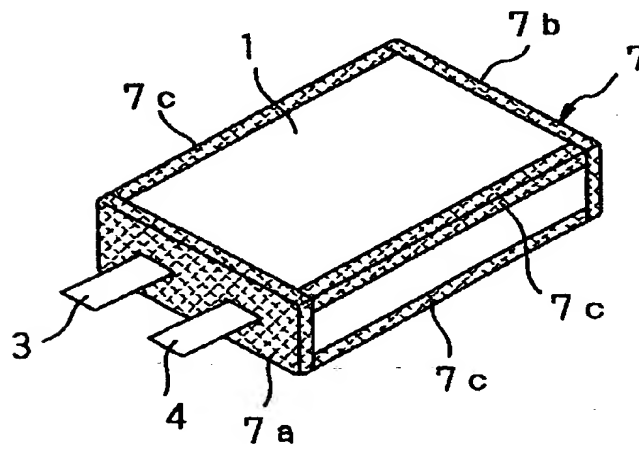
【図 4】



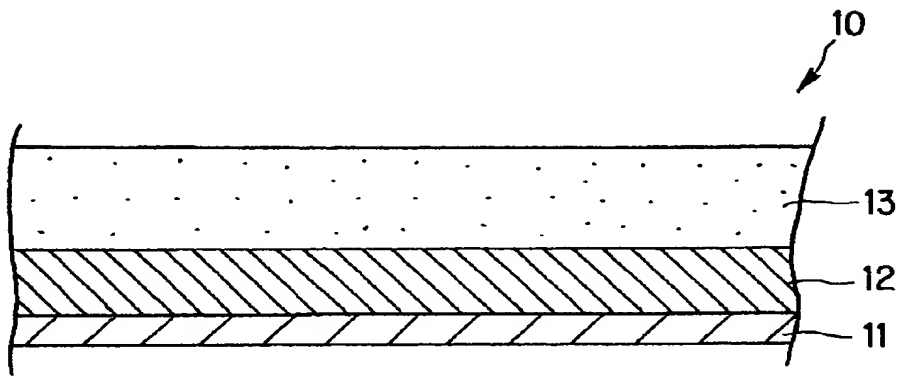
【図5】



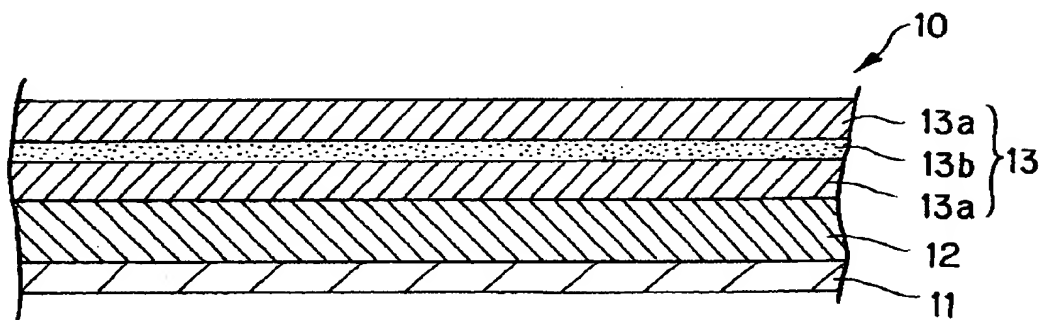
【図6】



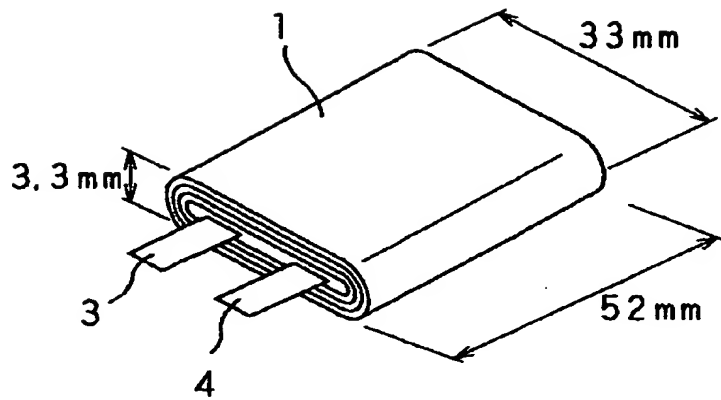
【図 7】



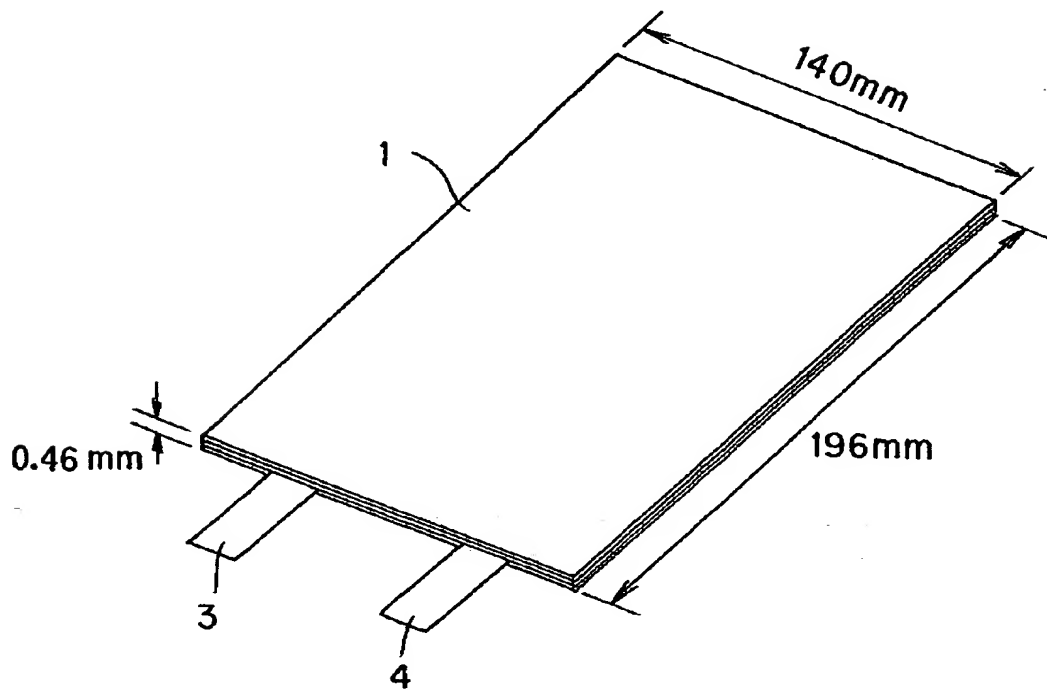
【図 8】



【図9】



【図10】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ガスが発生しても外装材であるラミネートフィルムの膨らみを防止する。

【解決手段】 ラミネートフィルムからなる外装材に電池素子が収容され、熱溶着により封入されてなる非水電解質電池であって、外装材の最外層と電池素子との間に、ガス吸着性物質を有している。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002185]

1. 変更年月日	1990年 8月30日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都品川区北品川6丁目7番35号
氏 名	ソニー株式会社